

Aus der Abteilung für Werkstoffkunde der Universität Berlin.  
Leiter: Professor Dr. Schoenbeck.

---

# **Beitrag zur experimentellen Bestimmung der Haftintensität der Zinkphosphatzemente.**

---

## **Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde  
an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von  
**Hertha Ruff**  
aus Altschweier.

---

Tag der Promotion: 6. Juli 1937.

---

Buchdruckerei Rudolph Pfau, Berlin NW 7, Luisenstraße 21.

Gedruckt mit Genehmigung  
der  
Medizinischen Fakultät der Universität Berlin.

---

Dekan: Prof. Dr. Siebeck

Referent: Prof. Dr. Schoenbeck

Korreferent: Prof. Dr. Schroeder

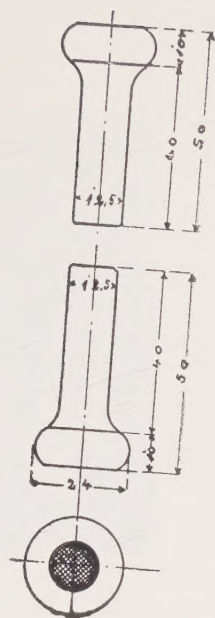
Nutzkörper werden zusammengefügt durch verschiedene Verbindungsarten: Formgebung, Reibung, stoffliche Zusammenfügung und Adhäsion. Die Wahl der Verbindungsart wird so sein, daß eine möglichst große dem Zweck entsprechende Nutzleistung erzielt wird. Von diesen Möglichkeiten der Zusammenfügung der Körper finden zwei, nämlich Formgebung und Adhäsion, vom Zahnarzt bei der Wiederherstellung eines funktionstüchtigen Gebisses Anwendung. In den meisten Fällen kommen diese miteinander kombiniert vor. Einer Gußfüllung z. B. wird Halt gegeben erstens durch die Form der Kavität, zweitens durch ein geeignetes Befestigungsmittel zur endgültigen Fixierung. Dazu werden heute fast ausschließlich Zinkphosphatzemente verwendet. Die Ursache dafür, daß selbst ganz ineinander passende Körper nicht durch Druck wieder vereinigt werden können, liegt darin, daß eine innige absolute Berührung der beiden Flächen unmöglich ist infolge der Mengen stark verdichteter Gase, die sich auf ihnen befinden. Man wählt daher als Träger einen Zwischenkörper, der die Haftung zu übernehmen hat. So gehört Haftintensität nicht mit Unrecht zu den Hauptforderungen neben Unschädlichkeit, Volumbeständigkeit, leichter Verarbeitung, chemisch und mechanischer Widerstandsfähigkeit, guter kosmetischer Wirkung, die man an ein Zement stellt. Wovon hängt ganz im allgemeinen eine Kitt-, Klebe- oder Haftwirkung ab und worauf beruht sie?

Die Abhängigkeit ist gegeben durch die Art der zu verbindenden Körper sowie durch die Beschaffenheit des Verbindungsmittels. Gute Klebstoffe haben große Adhäsion und große Kohäsion, die sich gegenseitig unterstützen und nach Möglichkeit die Kohäsion der zu verbindenden Körper übertreffen. Damit ist schon gesagt, daß die Klebhraft eine Adhäsivwirkung sein kann. Daneben kann sie aber auch auf der Bildung stark bindender Massen beruhen, die durch chemische Reaktionen der Bindemittel mit dem zu verkittenden Material entstehen. Letzteres ist bei Zahnzementen der Fall. Denn unter Haftintensität der Zinkphosphatzemente versteht man das Festhalten des Zementes in der Kavität durch Bildung eines Zwischenkörpers, der durch chemische Reaktion der Phosphorsäure mit der Zahnschubstanz entsteht.

Alle handelsüblichen Zinkphosphatzemente rühmen sich ihrer Klebkraft oder ihres großen Haftungsvermögens. Wie groß ist diese Haftintensität, wie wurde und wird sie gemessen?



Ihre Größe ermittelte man durch die Bestimmung der Kraft, die nötig ist, um die zusammengekitteten Probekörper auseinanderzureißen. Von den natürlichen Verhältnissen ausgehend wählte man zum Probekörper zunächst kauflächenwärts plangeschliffene Zähne, wobei die Schnittfläche genau begrenzt und ihr Inhalt somit bestimmt war. Beide Flächen kittete man mit einer Zementschicht von bestimmter Dicke zusammen und ließ das Zement geschützt vor Austrocknung unter Mundtemperatur eine festgesetzte Zeit erhärten. Dann spannte man die fest verbundenen Zähne in die Zerreißmaschine oder klemmte einen Zahn fest und hängte an den anderen eine Schale, die man bis zum Losreißen mit Schrotkörnern füllte. Aus der bekannten Fläche und der Belastung ergab sich ohne weiteres die Belastung pro qcm. Anstelle der Zähne benutzte man später vierkantige Elfenbeinstäbchen von 1 qcm Querschnitt. Die Kittflächen durften bei diesen Versuchen nicht poliert sein, denn die Haftung der Zinkphosphatzemente zu polierten Elfenbein-, (solange bei ihnen die Politur bestehen bleibt) Glas- oder Metallflächen ist Null. Um nun aber die Haftintensität einzelner Zemente gerecht gegeneinander abzuwägen, braucht man Probekörper mit leicht angerauhten Kittflächen, die nach den Versuchen wieder in den ursprünglichen Zustand versetzt werden können. Der billigste dieser Anforderung genügende Stoff ist Glas. Die rauhe Fläche kann man von den an ihr haftenden Zementpartikeln mit Salpetersäure reinigen, ohne daß die Fläche selber angegriffen und verändert wird. So verwendete ich für meine Versuche Probekörper aus Thüringer Normalglas, deren Kittflächen nach einer einheitlichen Methode angerauht werden. Die Stöpsel (s. Abbildung 1) wurden senkrecht unter gleichmäßigem Druck 24 mal über ein Schmirgelpapier grob Nr. 80 in einer Strichlänge von 12 cm geführt, dann wurde der Probekörper um 90° gedreht und das Gleiche wiederholt. Um eine Aenderung des Schmirgelangriffs nach 'Möglichkeit auszuschalten und eine starke Schliffwirkung zu erzielen, wurde jeder Strich über einen bisher noch nicht benutzten Teil des Papiers gezogen. Auf die in dieser Weise vorbereiteten Kittflächen der Probekörper wurde das angerührte Zement gestrichen, nachdem sie vorher mit einem Hauch von Säure angefeuchtet waren, letzteres aus dem Grunde, weil eine große Anzahl von Versuchen ergeben hatte, daß mit diesem Hilfsmittel die Streuungen der Ergebnisse geringer wurden. Ein Beweis dafür, daß die Größe der Klebkraft abhängt von der Benetzung des Bindemittels. Die bestrichenen Stöpsel wurden darauf in einer ihrer



1:2

Abbildung 1.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

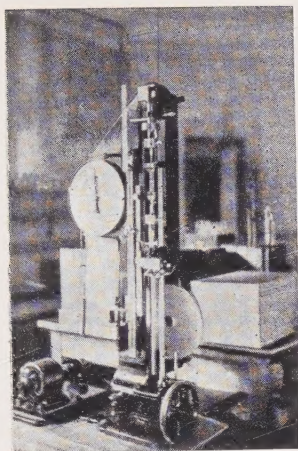
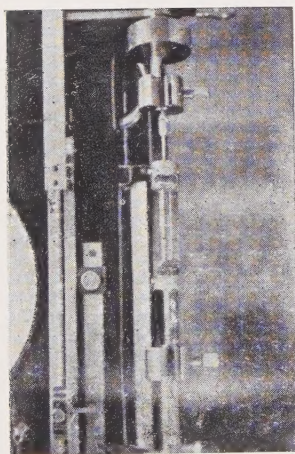


Abbildung 2.



← — Zementschicht.

Abbildung 3.





äußeren Form entsprechenden Hartgipsmulde unter leichten Drehbewegungen zusammengesetzt, optimal einander genähert und nun etwa 3—4 Minuten in der Form gelassen. Das erste Erhärtungsstadium wurde so nicht gestört und die Stöpsel standen senkrecht aufeinander, womit wiederum eine Ausschaltung der sich störend auswirkenden Biegung erzielt wurde. Die nach 4 Minuten schon recht fest zusammenklebenden Probekörper kamen dann in senkrechter Stellung eine halbe Stunde lang in den Thermostaten und wurden schließlich eine der Versuchsanordnung entsprechende Zeit lufttrocken aufbewahrt. Unterschiede in der Größe der Haftung zwischen luftgetrockneten und bei bestimmter Feuchtigkeit aufbewahrten Probekörpern haben sich bei 24 Stunden-Versuchen nicht ergeben. Die beiden Stöpsel wurden dann an der Zerreißmaschine kardanisch, d. h. beweglich in zwei zueinander senkrecht stehenden Ebenen aufgehängt (siehe Abbildung 2 und 3) und dann mit Hilfe des elektrischen Antriebes mit kleinster Uebersetzung zerrissen. Mit Aenderung der Konsistenz des Zementes ergaben sich verschiedene Größen der Haftung. Den Versuchen, aus welchen die Beziehung zwischen Belastungsgröße und Zeit zum Ausdruck kommen sollte, wurde die Konsistenz, die man benutzt zum Einsetzen von Kronen, Brücken, Füllungen und dergl., zugrunde gelegt. Das ist dicksahnig fadenziehend. Beim Abheben der Mischung von der Glasplatte darf die Masse nicht mehr leicht abfließen, sondern sie muß sich langsam in dickem Tropfen nach unten ziehen. Die objektive Festlegung dieser Konsistenz suchte ich mit Hilfe der Eindrückbarkeit des Zementes nach einer bestimmten Zeit zu erreichen. Bei einigen Präparaten gelang es, Pulver- und Säuremenge auf diesem Wege festzulegen. Bei anderen dagegen war es unmöglich, durch eine Variation des Verhältnisses Pulver : Flüssigkeit die festgelegte Eindrückbarkeit zu finden. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die Bildung eines Gels. Die Konsistenzbestimmung durch Länge des Fadens, welchen man mit dem am Spatel haftenden Zement erzeugen kann, war unbefriedigend, da sie von schwer kontrollierbaren Größen abhing, als da sind Schnelligkeit und Gleichmäßigkeit des Abhebens von der Platte, Haltung des Spatels und Menge des Gemischs. Ein geändertes Verfahren, bei dem auch wieder die Viscosität zum Maßstab gemacht wurde, führte ebenfalls nicht zum Erfolg. Mit Hilfe des Quecksilbervacuums versuchte ich, aus einem kleinen Trichter, in dem sich das Gemisch befand, einen Faden in eine Kapillare zu ziehen. Zunächst war es hierbei schwer, mit dem zähen Zement einen

luftdichten Abschluß zu schaffen. War dies glücklich erreicht, so genügte der Unterdruck nicht mehr, einen Faden aus dem nun schon in der Erhärtung begriffenen Zement zu ziehen. So entschloß ich mich dann, allein die Erfahrung zur Grundlage zu machen. Ich bestimmte die Mengen Pulver (in Gramm) und die Säure (in ccm), deren Gemisch meiner Erfahrung nach die oben beschriebene Konsistenz ergab.

Nicht nur um eine einheitliche Versuchsbasis für die einzelnen Präparate zu schaffen, mußte diese Festlegung und Gleichhaltung der Konsistenz durch Wägung und Pipettierung erfolgen, sondern auch, um offensichtlich fehlerhafte Versuchsreihen auszuschalten, die beispielsweise bei Tropfendosierung der Phosphorsäure auftraten. Hierbei hatten nämlich die drei Tage-Versuche eine größere Haftung ergeben als die nach 48 Stunden. Bei genauer quantitativer Bestimmung traten nun derartig große Fehlversuche nicht mehr auf. Um die kleineren Streuungsgrenzen noch weiter herabzusetzen, wurde besondere Sorgfalt auf das Anrühren verwendet. Das Pulver wurde in kleinen Mengen nach und nach in die Säure gebracht und nach Möglichkeit auf einer konstant großen Fläche ca. 50 Sekunden lang tüchtig verrieben. Bei stark säurehaltiger Luft im Laboratorium wurden keine Versuche angesetzt, denn zweifellos konnte auch hier eine Fehlerquelle liegen. Die restlose Beseitigung der Streuungen gelang aber trotz all dieser Vorsichtsmaßregeln nicht. Durch eine möglichst große Anzahl von Versuchen, 9 pro Meßpunkt durchschnittlich, wurde hier Ausgleich geschaffen.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf 6 der in der Praxis am häufigsten benutzten Zemente.

Nr. I Bayer Phosphatzement normal härtend

Nr. II Bayer Phosphatzement schnell härtend

Nr. III Degussa-Kronenzement normal härtend

Nr. IV Degussa-Kronenzement schnell härtend

Nr. V Idra Phosphatzement

Nr. VI Harvard Phosphatzement normal härtend.

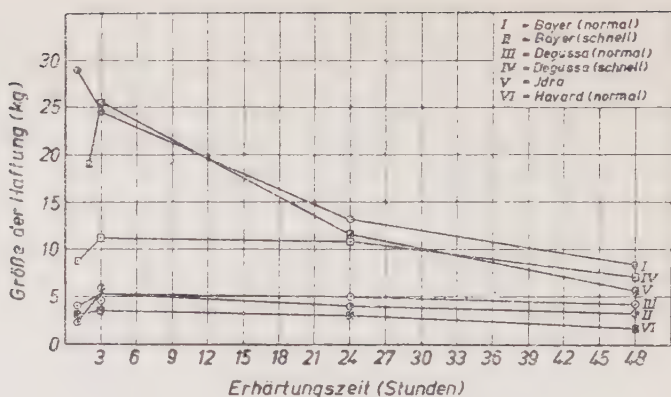
Mit ihnen wurden zunächst Versuche gemacht, welche die Größe und den Verlauf der Haftung in Abhängigkeit von der Erhärtungszeit klären sollten. Es wurde die Haftgröße nach 1, 3, 24 und 48 Stunden gemessen. Das Resultat ist aus Tabelle I und den dazu gehörenden Kurven ersichtlich. Bis auf eine Ausnahme sieht man die primäre Zunahme der Haftung mit der Zeit. Von 6 Präparaten erreichen 5 ihre größte Haftintensität nach 3 Stunden, worauf dann

bis zu 48 Stunden ein mehr oder weniger steiler Abfall erfolgt. Die Kurven bilden ganz deutlich zwei Gruppen: a) die Gruppe mit den hohen, b) die mit den niedrigen Hafthöhepunkten. Gruppe a) stellt die schnell härtenden Zemente dar, die in den meisten Fällen zum Einsetzen von Kronen und Brücken verwendet werden. Auffällig ist das Verhalten des normal härtenden Zementes Nr. I. Unter der Bedingung, daß keine Verwechslung von seiten der Fabrik vorliegt, wäre es angebracht, die Benennungen von Nr. I und Nr. II auszutauschen. Die Präparate Nr. I und Nr. V haben einen steilen Haftungsabfall, während dieser bei Nr. IV nur 2,9 kg beträgt. Im allgemeinen schätzt man wohl Zemente, deren Reaktionen konstant verlaufen. Aus dem Kurvenverlauf der Gruppe b) geht hervor, daß diese Konsistenz den normal härtenden Zementen in größerem Maße eigen ist.

Tabelle I.

|                                  | Mittlere<br>Fläche der<br>Probekörper<br>in qmm | Mittlerer<br>Zerreiwert<br>in kg | Zerreilast<br>pro qcm<br>in kg | Erhrungs-<br>zeit<br>in Stunden |
|----------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| I. Bayer (normal)                | 122,7                                           | 35,6                              | 29,0                            | 1                                |
| Kons. $\frac{1}{2}$ g + 0,18 ccm | 123,3                                           | 30,7                              | 24,9                            | 3                                |
|                                  | 128,6                                           | 17,0                              | 13,2                            | 24                               |
|                                  | 122,7                                           | 10,5                              | 8,6                             | 48                               |
| II. Bayer (schnell)              | 126,2                                           | 3,3                               | 2,5                             | 1                                |
| Kons. $\frac{1}{2}$ g + 0,15 ccm | 125,9                                           | 7,0                               | 5,3                             | 3                                |
|                                  | 122,7                                           | 4,8                               | 3,9                             | 24                               |
|                                  | 122,7                                           | 6,3                               | 3,4                             | 48                               |
| III. Degussa (normal)            | 125,1                                           | 5,3                               | 3,7                             | 1                                |
| Kons. $\frac{1}{2}$ g + 0,17 ccm | 123,7                                           | 6,3                               | 5,1                             | 3                                |
|                                  | 123,3                                           | 5,8                               | 4,7                             | 24                               |
|                                  | 125,6                                           | 5,3                               | 4,2                             | 48                               |
| IV. Degussa (schnell)            | 125,5                                           | 11,1                              | 8,9                             | 1                                |
| Kons. $\frac{1}{2}$ g + 0,15 ccm | 125,1                                           | 13,8                              | 11,3                            | 3                                |
|                                  | 125,3                                           | 14,4                              | 11,0                            | 24                               |
|                                  | 125,5                                           | 9,2                               | 7,4                             | 48                               |
| V. Idra                          | 124,7                                           | 31,4                              | 25,2                            | 3                                |
| Kons. $\frac{1}{2}$ g + 0,18 ccm | 122,0                                           | 14,1                              | 11,6                            | 24                               |
|                                  | 125,1                                           | 7,3                               | 5,8                             | 48                               |
|                                  | 125,6                                           | 23,2                              | 18,8                            | 1                                |
| VI. Harvard (normal)             | 121,7                                           | 3,6                               | 2,95                            | 1                                |
| Kons. $\frac{1}{2}$ g + 0,11 ccm | 124,5                                           | 4,0                               | 3,2                             | 3                                |
|                                  | 123,9                                           | 4,05                              | 3,1                             | 24                               |
|                                  | 124,3                                           | 2,5                               | 1,85                            | 48                               |





Die Größe der Haftung als Funktion der Zeit.

Eine weitere Anordnung von Versuchsreihen sollte die Beziehungen zwischen Haftung und Konsistenz klären. Zu diesem Zweck wurden der konstanten Pulvermenge von  $\frac{1}{2}$  g immer größer werdende Quantitäten Phosphorsäure zugefügt und die Haftung nach drei Stunden gemessen. Das Ergebnis ist dargestellt in Tabelle II und ihrer graphischen Aufzeichnung. Mit zunehmender Verdünnung steigt die Haftung bis zu einem gewissen Punkt. Bei weiterer Konsistenzabnahme kommt es dann zu einem plötzlichen steilen Anstieg bis zum Kurvenmaximum. Ganz allmählich gleiten dann die Kurven wieder ab. Die untersuchten Präparate ergaben Höchstwerte für  $\frac{1}{2}$  g Pulver bei einem Säurezusatz von 0,14 ccm bis 0,21 ccm. Dieses sind Grenzen, innerhalb derer auch diejenigen Konsistenzen liegen, die rein empirisch zur Grundlage der Zeithaftungskurven (Tabelle I) gemacht wurden. Sehr dünn angerührte Zemente ergaben Haftungswerte, die nicht den maximalen entsprechen. Schließlich muß bei ganz starkem Säureüberschuß die Haftung Null werden. Es gilt daher die Forderung bei endgültigem Einsetzen von Brücken, Gußfüllungen und Kronen usw., die Konsistenz ja nicht zu dünn zu wählen.

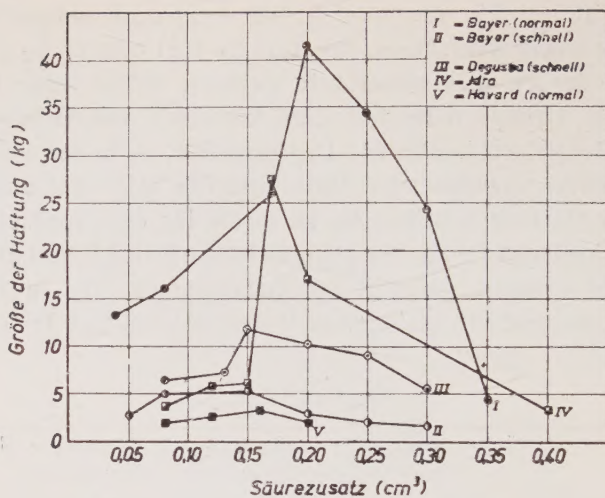
Kurz zusammenfassend wäre zu sagen: Die Messung der Haftintensität an Zinkphosphatzementen hat ihrer Empfindlichkeit wegen unter genauesten Versuchsbedingungen zu geschehen. Als Material für die Probekörper werden Glasstöpsel mit angerauhten Kittflächen verwendet, denn Zahnzemente haben keine Klebkraft zu polierten Flächen. Die dicksahnig fadenziehende Konsistenz ergibt die höchsten Haftwerte, deren Maximum nach dreistündiger Erhärtungs-



zeit erreicht ist. Für die untersuchten Präparate entspricht diese Konsistenz einem Säurezusatz von 0,14 bis 0,21 ccm zu  $\frac{1}{2}$  g Pulver. Zu dünn oder zu dick angerührte Zemente haben keine Haftung. Aus diesem Grunde muß man zum Einsetzen von Brücken dick-sahnig fadenziehend anrühren. Der primären, d. h. der zwischen 1 und 3 Stunden zunehmenden Haftungsgröße folgt mit endgültiger Abbindung Haftungsabnahme bis zu einem für die einzelnen Präparate verschiedenen Punkt, der etwa zwischen 2 und 9 kg liegt. Nachdem dieser erreicht ist, tritt ein Dauerstadium ein, in welchem, wenn auch nunmehr in geringerem Maße, noch deutlich Haftung vorhanden ist.

Tabelle II.

|                   | Konsistenz<br>$\frac{1}{2}$ g + Säure<br>in ccm | Mittlere<br>Fläche der<br>Probekörper<br>in qmm | Mittlere<br>Zerreißlast<br>in kg | Zerreißlast<br>pro ccm<br>in kg |
|-------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Bayer (normal)    | 0,04                                            | 121,5                                           | 16,0                             | 15,1                            |
|                   | 0,08                                            | 122,4                                           | 20,0                             | 16,2                            |
|                   | 0,17                                            | 121,5                                           | 32,0                             | 26,1                            |
|                   | 0,20                                            | 121,5                                           | 51,5                             | 41,6                            |
|                   | 0,25                                            | 125,9                                           | 45,0                             | 34,4                            |
|                   | 0,35                                            | 124,0                                           | 5,5                              | 4,5                             |
|                   | 0,30                                            | 126,7                                           | 50,6                             | 24,2                            |
| Bayer (schnell)   | 0,05                                            | 126,6                                           | 3,6                              | 2,8                             |
|                   | 0,08                                            | 124,7                                           | 6,2                              | 4,98                            |
|                   | 0,15                                            | 124,0                                           | 7,0                              | 5,64                            |
|                   | 0,20                                            | 125,9                                           | 5,5                              | 2,8                             |
|                   | 0,25                                            | 120,2                                           | 2,5                              | 2,08                            |
|                   | 0,30                                            | 125,5                                           | 2,5                              | 1,8                             |
| Degussa (schnell) | 0,08                                            | 124,7                                           | 8,0                              | 6,4                             |
|                   | 0,15                                            | 126,6                                           | 9,1                              | 7,19                            |
|                   | 0,15                                            | 126,6                                           | 14,8                             | 11,7                            |
|                   | 0,20                                            | 127,5                                           | 15,0                             | 10,05                           |
|                   | 0,25                                            | 121,4                                           | 11,5                             | 9,52                            |
|                   | 0,30                                            | 124,05                                          | 6,8                              | 5,48                            |
| Idra              | 0,08                                            | 125,5                                           | 4,6                              | 3,66                            |
|                   | 0,12                                            | 123,5                                           | 7,1                              | 5,74                            |
|                   | 0,15                                            | 123,6                                           | 6,9                              | 5,58                            |
|                   | 0,17                                            | 125,1                                           | 34,5                             | 27,4                            |
|                   | 0,20                                            | 124,6                                           | 21,5                             | 17,1                            |
|                   | 0,40                                            | 124,0                                           | 4,0                              | 3,22                            |
| Harvard (normal)  | 0,08                                            | 122,5                                           | 2,4                              | 1,96                            |
|                   | 0,12                                            | 123,9                                           | 3,5                              | 2,68                            |
|                   | 0,16                                            | 121,9                                           | 3,9                              | 2,2                             |
|                   | 0,20                                            | 125,4                                           | 2,9                              | 2,5                             |



Die Größe der Haftung in Abhängigkeit vom Säurezusatz.

## Lebenslauf.

Am 3. Juli 1911 wurde ich, H e r t h a R u f f, als Tochter des Diplom-Ingenieurs Erich Ruff und seiner Ehefrau Renate geb. Frodermann zu Altschweier bei Bühl (Baden) geboren. Nach Aachen übergesiedelt, besuchte ich hier von 1918 bis 1922 die Viktoriaschule. Im Herbst 1922 zogen meine Eltern nach Berlin. Vom August 1922 bis Ostern 1929 besuchte ich das Lyzeum zu Berlin-Oberschöneweide, und ging dann anschließend auf das Oberlyzeum Berlin-Treptow über. Hier erhielt ich 1932 das Zeugnis der Reife. Auf der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin studierte ich sodann Zahnheilkunde. Nach dem Wintersemester 1933/34 bestand ich in Berlin die zahnärztliche Vorprüfung. 1936 legte ich ebenfalls in Berlin das zahnärztliche Staatsexamen ab.

